

УДК 621.3.032.213:537.533.2

А. А. ТАРАН¹, А. П. КИСЛИЦЫН¹, В. Б. ФИЛИППОВ², В. Н. ПАДЕРНО²,
А. Н. МАРТЫНЕНКО²¹ *Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Украина*
² *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины***ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА И ОТРАВЛЯЕМОСТЬ
НАПРАВЛЕННО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО КАТОДНОГО
МАТЕРИАЛА 60 % GdV₆ – 40 % VB₂ (ПО МАССЕ)**

Представлены результаты экспериментальных исследований квазибинарного сплава 60 мас. % GdV₆ – 40 мас. % VB₂, полученного методом направленной кристаллизации. Определены значения максимальной плотности термоэмиссионного тока, работы выхода электрона и спектральной излучательной способности в диапазоне температур от 1285 до 1944 К. При напуске воздуха и кислорода обнаружено, что этот композиционный катодный материал не только не отравляется, но и значительно увеличивает электронную эмиссию. После прекращения напуска кислорода имеет место устойчивое возрастание эмиссионного тока при T = 1700...1800 К.

Ключевые слова: направленно закристаллизованный сплав, термоэмиссионный ток, гексаборид гадолиния, диборид ванадия, отравляемость.

1. Общая постановка проблемы, связь с научно-практическими задачами, обзор публикаций и анализ нерешенных проблем

Одним из основных направлений в области разработки новых модификаций электрореактивных двигателей (ЭРД) со значительно улучшенными характеристиками их работы является создание таких новых высокоэмиссионных композиционных катодных материалов, которые проявляли бы более высокую стойкость к отравлению кислородосодержащими газами по сравнению с другими эмиттерами в процессе их работы.

К таким катодным материалам можно отнести катодные материалы на основе гексаборида гадолиния. Ранее [1] были проведены исследования эмиссионных свойств и отравляемости композиционных спеченных катодных материалов на основе системы GdV₆-VB₂. Содержание диборида ванадия в таком композите составляло 0, 20, 40, 60, 80 мас. %. При этом было показано, что максимальной эмиссионной активностью во всем температурном диапазоне характеризуется катод состава 40 мас. % GdV₆ – 60 мас. % VB₂. Для этого материала при T = 2000 К плотность тока насыщения достигает j_{max} = 13,9 А/см².

При исследовании воздействия атмосферного воздуха на эмиссионную способность катодов в системе GdV₆-VB₂ экспериментально доказано, что максимальную склонность к отравлению в диапазоне температур 1500-1700 К имеет катод с 80 мас. %

VB₂, а в диапазоне 1800...1900 К – 60 мас. % VB₂. При T = 2000 К влияния напуска воздуха на эмиссию не обнаружено ни для одного из катодов. Отметим, что давление при напуске воздуха изменялось от (1–3)·10⁻⁵ до 1,3·10⁻² Па.

При исследовании термоэлектронной эмиссии катодных материалов на основе LaV₆-MeV₂, где Me – переходной металл IV-VI групп периодической системы элементов, было обнаружено [2], что в большинстве случаев термоэмиссионная активность направленно закристаллизованных эвтектик превосходит активность соответствующих спеченных композиционных материалов.

По аналогии с катодными материалами на основе LaV₆-MeV₂ можно прогнозировать, что направленно закристаллизованная эвтектика на основе GdV₆-VB₂ также будут отличаться более высокими эксплуатационными и термоэмиссионными характеристиками по сравнению со спеченными композициями.

По данным [3] в системе GdV₆-VB₂ реализуется эвтектика с 72 мас. % GdV₆ и 28 мас. % VB₂. Однако при таком содержании VB₂ в спеченных материалах минимальной работы выхода электрона не наблюдалось [1].

2. Цель исследований

Провести комплекс исследований эмиссионных свойств, спектральной излучательной способности и отравляемости направленно закристаллизованного квазибинарного сплава 60 мас. % GdV₆ – 40 мас. % VB₂

3. Результаты исследований

Программа исследований катодного материала 60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 , полученного методом направленной кристаллизации, была такой же, как и для спеченных катодов в системе GdB_6 – VB_2 [1]. Выбор материала именно такого состава с 40 мас. % VB_2 (67 мол. % VB_2) был обусловлен тем, что для него реализовалась волоконная структура VB_2 в GdB_6 при получении сплава методом направленной кристаллизации.

На рисунке 1 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности композита 60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 с характерной структурой волокон (вискеров) VB_2 (после химического травления) до проведения эмиссионных испытаний.

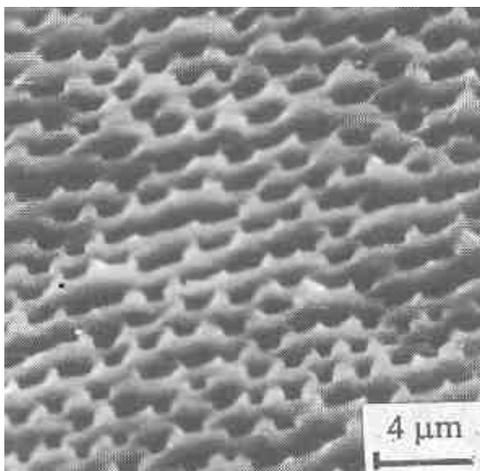


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности направленно закристаллизованного композита 60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 до проведения эмиссионных испытаний

Активирование проводилось при $T = 1700$ К в течение 20 ч. При этом максимальная скорость активирования имела место в течение первых 5 ч отжига, а затем эмиссионный ток изменялся незначительно.

После достижения стабильной эмиссии снимались температурные зависимости плотности термоэмиссионного тока и рассчитывались значения работы выхода электрона.

Полученные экспериментальные данные по максимальной плотности термоэмиссионного тока j при вытягивающем напряжении, равном 5 кВ, а также рассчитанные значения работы выхода и спектральной излучательной способности для разных температур приведены в табл. 1.

Значения плотности термоэмиссионного тока для направленно закристаллизованного материала

60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 существенно ниже значений j для спеченных катодов в системе GdB_6 – VB_2 (для всех составов и при всех температурах).

После проведения активирования и измерений эмиссионных характеристик в высоком вакууме проводилось исследование отравляемости катода 60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 при напуске воздуха. Этот катод во всех исследованных диапазонах температур и давлений не отравляется, а при давлении воздуха, равном $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, даже проявляет повышенную эмиссионную способность. Так, при $T = 1600$ К величина эмиссионного тока возрастает в 1,67 раза, а при $T = 1700$ К – в 1,16 раза. При $T = 1800$ К напуск воздуха не влиял на эмиссию.

При этом возврат к прежним значениям плотности тока имел место после нагрева при $T = 1800$ К и $p = 2 \cdot 10^{-5}$ Па (без напуска воздуха) в течение 2 ч.

Следующим этапом по изучению отравляемости этого катода было проведение экспериментов при напуске молекулярного кислорода O_2 .

Относительные изменения эмиссионного тока при напуске кислорода представлены в табл. 2.

Результаты по отравлению кислородом требуют некоторых комментариев. Первоначальное отравление проводилось при $T = 1796$ К и при этом $I/I_0 = 2,33$ при $p_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ Па. Величина возросшего эмиссионного тока была стабильной в течение как минимум 20 мин (выдержку при таком давлении более 20 мин не проводили). После этого проводилось кратковременное (в течение 2 мин) увеличение давления кислорода до 0,1 Па. При этом эмиссионный ток возрастал в 8,9 раза. Затем напуск прекращался, давление уменьшалось до $2 \cdot 10^{-5}$ Па, и снова начинался напуск O_2 при той же температуре равной 1796 К.

Напуск O_2 приводит к росту эмиссионного тока во всем исследованном температурном интервале. Максимальный рост эмиссии (почти в 20 раз) имеет место при $T = 1705$ К, что соответствует уменьшению работы выхода на 0,44 эВ. Такой напуск O_2 приводит к существенному увеличению эмиссионного тока и после прекращения действия кислорода. В высоком вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-5}$ Па) после отжига в течение 4 ч при 1796 К наблюдалось стабильное (в течение 30 ч) увеличение плотности тока (в 6 раз при $T = 1705$ К и в 8 раз при $T = 1796$ К) по сравнению со значениями j в табл. 1.

Исследования поверхности эмиттера 60 мас. % GdB_6 –40 мас. % VB_2 показали, что после эмиссионных испытаний в высоком вакууме и экспериментов по отравляемости атмосферным воздухом и отдельно кислородом на поверхности реализуется весьма необычная структура (рис. 2).

Таблица 1

Эмиссионные характеристики и спектральная излучательная способность направленно закристаллизованного сплава 60 мас. % GdV₆–40 мас. % VV₂

| Яркая температура T _я , К | Истинная температура T, К | Максимальная плотность термоэмиссионного тока j, А/см ² | Работа выхода электрона φ, эВ | Спектральная излучательная способность ε _λ |
|--------------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------|---|
| 1273 | 1285 | 1,29·10 ⁻³ | 2,85 | 0,85 |
| 1373 | 1392 | 3,36·10 ⁻³ | 2,99 | 0,80 |
| 1473 | 1497 | 6,19·10 ⁻³ | 3,16 | 0,79 |
| 1573 | 1601 | 1,50·10 ⁻² | 3,28 | 0,78 |
| 1673 | 1705 | 2,79·10 ⁻² | 3,42 | 0,78 |
| 1760 | 1796 | 1,15·10 ⁻¹ | 3,40 | 0,78 |
| 1838 | 1877 | 2,94·10 ⁻¹ | 3,41 | 0,78 |
| 1902 | 1944 | 7,74·10 ⁻¹ | 3,38 | 0,78 |

Таблица 2

Относительные изменения термоэмиссионного тока при напуске кислорода для направленно закристаллизованного сплава 60 мас. % GdV₆–40 мас. % VV₂

| Температура T, К | Давление p _{O₂} , Па | | | | | |
|------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| | До напуска O ₂ | 2,7·10 ⁻⁴ | 2,7·10 ⁻³ | 1,3·10 ⁻² | 2,7·10 ⁻² | 10 ⁻¹ |
| 1796 | 1 | – | 1,47 | 2,22 | 2,33 | 8,90 |
| 1796 | 1 | 4,78 | 4,11 | 3,89 | 2,89 | – |
| 1705 | 1 | 7,38 | 5,54 | 9,97 | 19,86 | – |
| 1601 | 1 | 3,78 | 2,57 | 1,63 | 2,91 | – |
| 1877 | 1 | 6,32 | 5,94 | 5,43 | 5,43 | – |

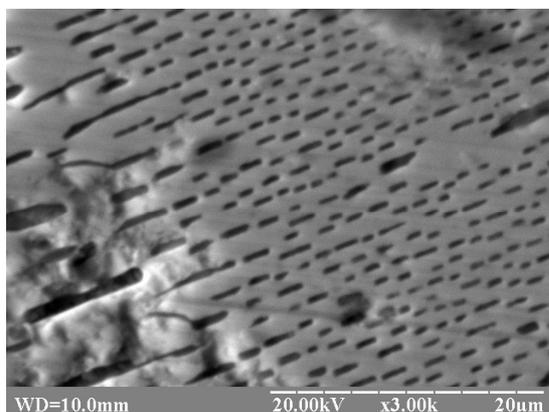


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности направленно закристаллизованного композита 60 мас. % GdV₆– 40 мас. % VV₂ после проведения экспериментов по отравляемости

На эмитирующей поверхности наблюдаются поры, в которых, скорее всего, находились волокна диборида ванадия. Волокна VV₂ непосредственно на поверхности не наблюдаются. Причины аномального поведения направленно закристаллизованного сплава 60 мас. % GdV₆ – 40 мас. % VV₂ при напуске воздуха и/или кислорода, а также изменения при

этом структуры эмитирующей поверхности предстоит выяснить в дальнейшем.

Выводы

Полученный направленной кристаллизацией квазибинарный сплав 60 мас. % GdV₆–40 мас. % VV₂ проявляет значительно худшие эмиссионные способности по сравнению со спеченными композициями всех составов. При напуске кислорода до давления 0,1 Па обнаружено, что этот композиционный катодный материал не только не отравляется кислородом, но и значительно увеличивает электронную эмиссию (до 20 раз при T = 1705 К). После прекращения напуска кислорода имеет место устойчивое (в течение, как минимум, 30 ч) возрастание эмиссионного тока в 6–8 раз при T = 1700–1800 К.

Литература

1. Термоэмиссионные свойства катодов на основе системы GdV₆ – VV₂ [Текст] / А. А. Таран, Е. К. Островский, С. С. Орданьян, П. А. Комозынский // Бориды и материалы на их основе : сб. науч.

тр. – К. : АН Украины, Ин-т пробл. Материаловедения им. И. Н. Францевича, 1994. – С. 103–110.

2. Review of LaB₆, Re-W Dispenser, and BaHfO₃-W Cathode Development [Text] / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovskyy et al. // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. – Vol. 56, no. 5. – P. 812–817.

3. Взаимодействие в системах GdB₆-M^VB₂ [Текст] / С. С. Орданьян, И. К. Хорошилова, Е. Е. Николаева, С. В. Карандашева // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1990. – Т. 26, № 8. – С. 1635–1637.

Поступила в редакцию 27.01.2014, рассмотрена на редколлегии 12.02.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. авиационного материаловедения Я. С. Карпов, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.

ЕМІСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОТРУЮВАНІСТЬ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНОГО КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ 60 % GdB₆ – 40 % VB₂ (ЗА МАСОЮ)

A. O. Taran, O. P. Kyslytsyn, V. B. Filipov, V. M. Paderno, H. M. Martynenko

Наведено результати експериментальних досліджень квазібінарного сплаву 60 мас. % GdB₆ – 40 мас. % VB₂, одержаного методом спрямованої кристалізації. Визначено значення максимальної густини термoeмісійного струму, роботи виходу електрона і спектральної випромінювальної здатності в діапазоні температур від 1285 до 1944 К. При напуску повітря та кисню знайдено, що цей композиційний катодний матеріал не тільки не отруюється, але й значно збільшує електронну емісію. Після припинення напуску кисню має місце стійке зростання емісійного струму при T = 1700...1800 К.

Ключові слова: спрямовано закристалізований сплав, термoeмісійний струм, гексаборид гадолінію, диборид ванадію, отруюваність.

EMISSION PROPERTIES AND POISONING OF THE DIRECTIONAL SOLIDIFIED CATHODE MATERIAL 60 % GdB₆ – 40 % VB₂ BY MASS

A. O. Taran, O. P. Kyslytsyn, V. B. Filipov, V. M. Paderno, H. M. Martynenko

The results of experimental investigation of the quasi-binary alloy 60 mas. % GdB₆ – 40 mas. % VB₂ are represented. The values of highest thermionic current density, electron work function, and spectral emissivity are determined at the temperature range from 1285 to 1944 K. This composition cathode material not only poisons but also considerably increases of electron emission at the air and oxygen leaking. The stable increase of emission current takes place after stopping of oxygen leaking at T = 1700...1800 K.

Key words: directional solidified alloy, thermionic current, gadolinium hexaboride, vanadium diboride, poisoning.

Таран Анатолій Алексеевич – д-р техн. наук, проф., зав. каф. фізики, Национальний аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: anatolytaran@rambler.ru.

Кислицын Александр Петрович – канд. техн. наук, доц., доцент каф. фізики, Национальний аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: arkyslytsyn@mail.ru.

Филиппов Владимир Борисович – канд. физ.-мат. наук, и.о. заведующего лабораторией тугоплавких соединений РЗМ, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: filipov54@gmail.com.

Падерно Варвара Николаевна – канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории тугоплавких соединений РЗМ, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: dep60@ipms.kiev.ua.

Мартыненко Анна Николаевна – ведущий инженер лаборатории тугоплавких соединений РЗМ, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: dep60@ipms.kiev.ua.